

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 16 日 (16.08.2001)

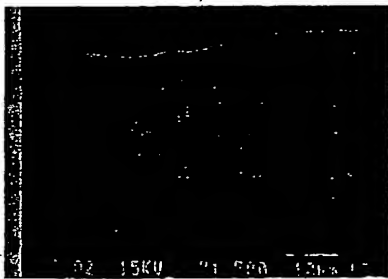
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/59171 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 2/06 (KOMATSU, Atsushi) [JP/JP]. 山本 信彦 (YAMAKI, Nobuhiko) [JP/JP]. 安藤敦司 (ANDO, Atsushi) [JP/JP]; 〒592-8332 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社 技術研究所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00826
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-32317 2000 年 2 月 9 日 (09.02.2000) JP
- (74) 代理人: 弁理士 和田憲治 (WADA, Kenji); 〒162-0065 東京都新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷601号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, IN, KR, NZ, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社 (NISSIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松厚志
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STEEL SHEET HOT DIP COATED WITH Zn-Al-Mg HAVING HIGH Al CONTENT

(54) 発明の名称: 高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板



(57) Abstract: A steel sheet hot dip coated with Zn-Al-Mg having a high Al content, characterized in that it comprises a steel sheet and, formed on the surface thereof, a hot dip coating layer having a chemical composition: Al: more than 10 % and 22 % or less, Mg: 1 to 5 % and, optionally in addition, Ti: 0.002 to 0.1 %, B: 0.001 to 0.045 %, Si: 0.005 to 0.5 %, and balance: Zn and inevitable impurities, and the hot dip coating layer has a metal structure composed of a base of a ternary eutectic structure of Al/Zn/Zn₂Mg and primary crystal phases of Al being included in the base, and preferably, the metal structure of the hot dip coating layer is substantially free of a phase based on Zn₁₁Mg₂.

(57) 要約:

質量%で、Al: 10 超え～22 %, Mg: 1～5 %, さらに必要に応じて Ti: 0.002～0.1 %, B: 0.001～0.045 %, Si: 0.005～0.5 % を含有する成分組成の溶融 Zn 基めっき層を鋼板表面に形成しており、当該めっき層が、[Al/Zn/Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に [初晶 Al 相] が混在した金属組織を呈することを特徴とする高 Al 含有溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板である。特に、これらの金属組織中に Zn₁₁Mg₂ 系の相が実質的に存在しないめっき鋼板である。



WO 01/59171 A1

明 細 書

高 Al 含有溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板

技術分野

本発明は、めっき層中の Al 含有量が 10 超え～22 質量％レベルの高 Al 含有溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板に関するものである。

背景技術

Zn 中に Al と Mg を適量含有させためっき浴を用いた溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は耐食性に優れるので、従来より種々の開発研究が進められている。しかし、この系の溶融めっき鋼板を製造すると、しばしばめっき鋼板表面に斑点状の晶出相が現れ、しばらく放置するとこの斑点部分は灰黒色に変色して見苦しい外観を呈するようになる。このため、溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は、その優れた耐食性にもかかわらず、工業製品としての普及が遅れていた。

そこで本発明者らは、種々検討の結果、上記斑点状の晶出相は $Zn_{11}Mg_2$ 系の相であることを突き止め、特開平10-226865号公報および特開平10-306357号公報において、Al : 4～10％、Mg : 1～4％を含有する溶融 Zn-Al-Mg めっき層について、上記 $Zn_{11}Mg_2$ 相の晶出を抑えた良好な表面外観を呈する金属組織を特定するとともに、そのような金属組織を得るための製造法を提案した。

発明の目的

上記提案によって、めっき層中の Al 含有量が 4～10％レベルの溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板については、斑点状の見苦しい外観を呈することのない、工業製品としての品質を備えたものが製造できるよ

うになった。しかしながら、めっき層中のAl含有量が10質量%を超えるような高Al領域においては、そのような高品質の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板が製造可能かどうかを調査した報告例はない。また、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の耐食性そのものについても、上記のような高Al領域においては十分なデータが報告されていないのが現状である。

ところが、Zn基めっき中のAl含有量が増すと耐熱性が向上する等のメリットが生じることも事実であることから、Zn-Al-Mg系のめっき鋼板においてもAl含有量が10質量%を超える高Al領域での製品化については十分に検討する余地が残っていると考えられる。それにもかかわらず、未だ十分な検討はなされていない。

その理由として、Zn-Al系めっき鋼板の屋外暴露試験での耐食性は、めっき層中のAl含有量が10質量%程度まではAl含有量の増加に伴って向上するが、約10質量%を超えると逆に劣化に転じ、この耐食性劣化傾向はAl:約20質量%付近まで続くと考えられていることが挙げられる（「鉄と鋼」第66年(1980)第7号, p. 821 ~ 834, Fig. 2 参照）。現在までこれに反するような報告がないことから、これが定説とされている。したがって、Zn基めっき層中にAlを含有させる場合、耐食性（特に屋外暴露特性）の観点から概ね10~20質量%のAl含有量範囲は回避するのが通常である。

さらに、めっき層中のAl含有量が10質量%を超えると、鋼板素地とめっき層の間にFe-Al系の金属間化合物を主体とした合金層が非常に形成され易くなることも、上記のような高Al領域における溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の開発を阻んでいた一因となっている。この合金層が形成されるとめっき密着性が著しく劣化し、加工性が重視される用途への適用が困難になるからである。

そこで本発明の目的は、工業的に製造が可能な溶融Zn基めっき層中

の Al 含有量および Mg 含有量の上限を見極め、10 質量%を超える高 Al 領域において工業製品として十分実用に耐え得る優れた品質を有した高耐食性溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板を提供することにある。

発明の開示

本発明者らの詳細な検討の結果、溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の耐食性（特に屋外暴露特性）は、従来知られていた Al 含有 Zn 基めっき鋼板に関する耐食性挙動とは異なり、めっき層中の Al 含有量が10 質量%を超えても全く低下しないことが明らかになった。従来の知見から予想できないこの耐食性挙動は、Al と Mg の複合添加によって生じる効果であると推察される。

また、溶融めっき層中の Al 含有量が約5 質量%以上の領域では、Al 含有量が増加するにつれてめっき金属の融点が上昇する。これに伴って操業時のめっき浴温も高くする必要がある。しかし、めっき浴温の上昇はめっき浴中機器の寿命短縮や浴中ドロスの増加を招く。このため、特に Al 濃度の高い浴ほど、浴温はできるだけ低く（すなわちできるだけ融点に近い温度に）抑えたい。ところが、Zn-Al-Mg 系においては、めっき層の金属組織を後述するような特定の形態にすることが表面外観の良好なめっき鋼板を得る上で重要となるのであるが、そのためには、めっき浴温を例えば融点+40℃以上といった高目の温度に設定する方が効果的であることが確認された。したがって、めっき層中の Al 含有量が10 質量%を超える高 Al 領域において、表面外観の良好なめっき鋼板を低コストで製造性良く量産することは必ずしも容易なことではない。

検討の結果、めっき層中に適量の Ti と B を含有させると、表面外観を劣化させる原因となる $Zn_{11}Mg_2$ 系晶出相の生成が顕著に抑えられ、その結果、表面外観の良好な Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の得られるめっき浴温度の条件範囲が拡大されることがわかった。そして、この効果はめ

っき層中のAl含有量が10質量%を超える高Al領域においても十分に発現されることが明らかになった。つまり、TiとBの複合添加によって、めっき層中のAl含有量が10質量%を超える溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造が、よりめっき金属の融点に近い、低目のめっき浴温にて可能になることが確認された。

さらに、そのような高Al領域の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、めっき層中に適量のSiを含有させると合金層の生成量を著しく低減させることができ、めっき密着性の改善に非常に有効であることが確認された。本発明は、以上のような新規な知見に基づいて完成したものである。

すなわち、上記目的は、質量%で、Al: 10 超え～22%, Mg: 1～5%, Ti: 0.002～0.1%, B: 0.001～0.045%を含有し、さらに必要に応じてSi: 0.005～0.5%を含有し、残部がZnおよび不可避免的な不純物からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板によって達成される。

また、良好な表面外観が安定して得られる溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板として、質量%で、Al: 10 超え～22%, Mg: 1～5%を含有する成分組成の溶融Zn基めっき層を鋼板表面に形成しており、当該めっき層が、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に[初晶Al相]が混在した金属組織を呈することを特徴とする高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を提供する。また特に、これらの金属組織中にZn₁₁Mg₂系の相が実質的に存在しないめっき鋼板を好ましい態様として提供する。ここで、「実質的に存在しない」とは、X線回折によって検出されないことを意味する。

さらに、上記の各金属組織を呈する溶融Zn基めっき層の好ましい成分組成を有するものとして、具体的に以下の4態様のめっき鋼板を提供する。すなわち、溶融Zn基めっき層の成分組成が、

- i) 質量%で、Al : 10 超え～22 %, Mg : 1～5 %, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなるもの、
- ii) 質量%で、Al : 10 超え～22 %, Mg : 1～5 %, Ti : 0.002～0.1 %, B : 0.001～0.045 %, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなるもの、
- iii) 質量%で、Al : 10 超え～22 %, Mg : 1～5 %, Si : 0.005～0.5 %, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなるもの、および、
- iv) 質量%で、Al : 10 超え～22 %, Mg : 1～5 %, Ti : 0.002～0.1 %, B : 0.001～0.045 %, Si : 0.005～0.5 %, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなるもの。

図面の簡単な説明

第1図は、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に〔初晶Al相〕が混在した金属組織を呈する、本発明例の高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板におけるめっき層断面の電子顕微鏡（SEM像）写真である。

発明の好ましい形態

本発明の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、めっき層中のAlは、主としてZn基めっき鋼板の耐食性を向上させる作用を担う。ただし、従来の知見によれば、めっき層中のAl含有量が約10～20質量%の領域では、逆に屋外暴露特性は劣化する傾向を示すものと考えられていた。しかしながら本発明者らの調査によると10質量%を超える高Al領域においても、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の屋外暴露特性は劣化しないことが明らかになった。この点については後述の実施例で実証する。

Zn基めっき層中のAl濃度が増加していくと、Al : 約5質量%付近

の共晶組成より高 Al 側においてめっき金属の融点は上昇し、それに伴って耐熱性が向上する。ただし、Al : 10 質量%以下の領域では、融点は純亜鉛と同等もしくはそれ以下と低温であるため、一般的な亜鉛めっき鋼板と比較しても、耐熱性の改善効果はほとんどない。そこで本発明では、めっき層中の Al 含有量が 10 質量%を超える範囲の溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板を対象とすることとした。

めっき層中の Al 含有量が 22 質量%を超えると、Mg を含んでいてもめっき金属の融点は 470℃以上になり、めっき浴温も高くなることから、浴中機器の寿命短縮、浴中ドロスの増加などによる作業上のデメリットが大きくなり、安価な Zn 基めっき鋼板を提供することが困難になる。このため、本発明ではめっき層中の Al 含有量の上限を 22 質量%とした。

めっき層中の Mg は、めっき層表面に均一な腐食生成物を生成させて当該めっき鋼板の耐食性を著しく高める。めっき層中の Al 含有量が 10 質量%を超える Zn 基めっき鋼板において、めっき層中の Mg 含有量を 1 質量%以上としたとき、顕著な耐食性改善効果が認められる。ただし、5 質量%を超えて Mg を含有させても耐食性改善効果は飽和し、むしろ Mg 酸化物系のドロスが発生し易くなる弊害が大きくなる。したがって、めっき層中の Mg 含有量は 1～5 質量%に規定した。

Zn-Al-Mg 系の溶融めっき層に適量の Ti と B を添加すると、当該めっき層中に $Zn_{11}Mg_2$ 系晶出相が生成するのを顕著に抑制できる。この知見によると、Ti、B 無添加の場合に比べて浴温の制御範囲をより広くしても、前記の金属組織をもつめっき層を形成できることになり、一層有利に耐食性・表面外観の優れた溶融めっき鋼板が安定して製造できる。なお、Ti および B は複合で含有させることが望ましい。

めっき層中の Ti 含有量が 0.002 質量%未満では、 $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成・成長を抑制する作用が十分に発揮されない。一方、Ti 含有量が 0.1 質量%を超えるとめっき層中に Ti-Al 系の析出物が生成し、めっき層

に「ブツ」と呼ばれる凹凸が生じて外観を損なうようになる。したがって、Tiを含有させる場合は、溶融めっきのTi含有量を0.002～0.1質量%の範囲とするのがよい。

溶融めっきのB含有量が0.001質量%未満ではZn₁₁Mg₂相の生成・成長を抑制するBの作用が十分に発揮されない。一方、B含有量が0.045質量%を超えるとめっき層中にAl-B系あるいはTi-B系の析出物が生成・粗大化し、やはり「ブツ」と呼ばれる凹凸が生じて外観を損なうようになる。したがって、Bを含有させる場合は、溶融めっきのB含有量を0.001～0.045質量%の範囲とするのがよい。なお、このB含有量範囲では、浴中にTi-B系の化合物、例えばTiB₂が存在していても、その大きさが極めて小さいため、めっき層に「ブツ」を生じさせることはない。このため、めっき浴へTi、Bを添加する際には、Ti、BもしくはTi-B合金、またはこれらのうち1種以上を含有するZn合金、Zn-Al合金、Zn-Al-Mg合金もしくはAl合金として添加することもできる。

めっき層中のSiは、鋼板素地とめっき層の間に合金層が生成するのを抑制する。本発明で規定する高Al含有の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、めっき層中のSi含有量が0.005質量%未満では、合金層の抑制効果が十分に発揮されない。一方、0.5質量%を超えるSiを含有させると上記効果が飽和することに加え、Zn-Al-Si-Fe系のドロスが浴中に浮上することにより製品の品質を損なうようになる。このため、めっき層中にSiを添加する場合には、その含有量を0.005～0.5質量%の範囲にコントロールすることが望ましい。

次に、めっき層の金属組織について説明する。

質量%で、Al：10超え～22%、Mg：1～5%を含有する成分組成の溶融Zn基めっき層を鋼板表面に形成した高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、Zn₁₁Mg₂が晶出すると前述のように表

面外観を悪くすると共に耐食性も悪くすることがわかった。他方、めっき層の組織を、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶Al相〕が混在した金属組織としたものでは、表面外観が極めて良好でかつ耐食性にも優れることがわかった。

ここで、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶Al相〕が混在した金属組織においては、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織 + 〔初晶Al相〕の合計量が80体積%以上であることが望ましく、95体積%以上であることが特に好ましい。残部には、Zn単相、 $[Zn/Zn_2Mg]$ の二元共晶、 Zn_2Mg 相または $[Al/Zn_2Mg]$ の二元共晶が少量混在していてもかまわない。これらに加えて、Siを添加した場合には、Si相、 Mg_2Si 相、 $[Al/Mg_2Si]$ の二元共晶が少量混在してもかまわない。

第1図に、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶Al相〕が混在した金属組織を呈するめっき層断面の電子顕微鏡(SEM)写真の一例を示す。この例は、めっき層の基本組成が、Zn-15質量%Al-3質量%MgのTi・B添加材である。写真下部の黒っぽく見える部分は鋼板母材であり、その上に形成されためっき層の金属組織において、素地の共晶組織が $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織であり、黒っぽく見える大きな島状の相が〔初晶Al相〕である。なお、この金属組織中にはX線回折によっても $Zn_{11}Mg_2$ 系の相は認められなかった。

以上のような金属組織を呈する高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板において、本発明ではそのめっき層を、質量%で、Al:10超え~22%, Mg:1~5%を含有する成分組成の溶融Zn基めっき層に規定している。ここでいう溶融Zn基めっき層は、少なくとも50質量%以上のZnが含まれていることが必要であるが、Al, Mg, Zn以外にも、本発明で目的とするめっき鋼板の基本特性すなわち耐食性および表面外観

を損なわない程度の他の元素が含まれていても良い。

その例として、Zn-Mg系相の生成を抑制するTi、Bを含有するもの、合金層を抑制するSiを含有するもの、加工部の耐食性向上効果を有すると考えられるNiを例えば0.1～1質量%含有するもの、めっき層表面の酸化皮膜の性状を安定化し「しわ状表面欠陥」を抑制するSrを例えば0.001～1.0質量%含有するもの、同様の効果を有すると考えられるNa、Li、Ca、Baの1種以上を例えば合計で0.01～0.5質量%含有するもの、めっき性を改善しめっき欠陥を抑制すると考えられる希土類元素を例えば合計で0.0005～1質量%含有するもの、めっき面の光沢保持性を向上させると考えられるCoを例えば0.01～1質量%含有するもの、めっき層の耐粒界腐食性を改善すると考えられるSb、Biを例えば合計で0.005～0.5質量%含有するものなどが挙げられる。

また、その具体的な溶融Zn基めっき層として、本発明では以下の4種類の成分組成のものを規定している。すなわち、

- i) 質量%で、Al：10超え～22%，Mg：1～5%，残部がZnおよび不可避免の不純物からなるもの、
- ii) 質量%で、Al：10超え～22%，Mg：1～5%，Ti：0.002～0.1%，B：0.001～0.045%，残部がZnおよび不可避免の不純物からなるもの、
- iii) 質量%で、Al：10超え～22%，Mg：1～5%，Si：0.005～0.5質量%，残部がZnおよび不可避免の不純物からなるもの、
- iv) 質量%で、Al：10超え～22%，Mg：1～5%，Ti：0.002～0.1%，B：0.001～0.045%，Si：0.005～0.5質量%，残部がZnおよび不可避免の不純物からなるもの。

これら4種類のものでは、不純物として、例えば溶融Zn基めっき浴に通常許容されている約1質量%までのFeを含有することができる。

めっき付着量は、鋼板片面あたり25～300 g/m²に調整することが

望ましい。また、めっき浴温が550℃を超えると、浴からの亜鉛の蒸発が顕著になるため、めっき欠陥が発生しやすく、かつ浴表面の酸化ドロス量が増大するので好ましくない。

[実施例1]

連続溶融めっきシミュレータ（連続溶融めっき実験ライン）を用いて、Al、Mgの含有量を種々変化させた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板（Ti、BおよびSi無添加）を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

[めっき条件]

- ・ 処理鋼板：冷延低炭素Alキルド鋼（厚み：0.8mm）
- ・ 通板速度：100m/分
- ・ めっき浴組成（質量%）：表1のとおり
- ・ めっき浴温：Al = 10.8%の場合、470℃
Al = 15.2%の場合、485℃
Al = 21.7%の場合、505℃
- ・ めっき浴浸漬時間：2秒
- ・ ワイピングガス：空気
- ・ めっき付着量（片面あたり）：60g/m²
- ・ 浴温からめっき層凝固温度までの平均冷却速度：4℃/秒

各めっき浴で溶融めっきを施す際、浴中ドロスの発生状況を目視で観察し、通常の溶融亜鉛めっき鋼板の製造時と比較して、ドロスの発生量が同等程度に少なく良好であるものを◎、発生量がやや多くめっき鋼板の品質に悪影響を及ぼす恐れのあるものを△、発生量が多くめっき鋼板の品質が明らかに劣化するとともに連続操業に支障をきたす恐れのあるものを×と評価した。また、得られためっき鋼板を、大阪府堺市の臨海工業地域において24ヶ月間の屋外暴露試験に供し、腐食減量を測定した。結果を表1

に示す。

なお、表1中には記載していないが、いずれのサンプルにおいても、めっき層の金属組織は〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕が混在した組織であることが確認され、めっき鋼板は良好な外観を呈していたが、Zn単相、Zn/Zn₂Mgの二元共晶、Al/Zn₂Mgの二元共晶、Zn₂Mg相などが少量確認されたものもあった。本発明例であるNo. A3～A5, A9～A11, A15～A17についてX線回折を行った結果、Zn₁₁Mg₂系の相の存在は認められなかった。

表1

No.	めっき層組成 (残部Zn) (質量%)					腐食減 量 (g/m ²)	ドロス 発生量 評価	区分
	Al	Mg	Ti	B	Si			
A1	10.8	0	0	0	0	8.5	◎	比較例
A2	10.8	0.5	0	0	0	8.1	◎	比較例
A3	10.8	1.2	0	0	0	4.3	◎	発明例
A4	10.8	3.1	0	0	0	4.2	◎	発明例
A5	10.8	4.2	0	0	0	4.2	◎	発明例
A6	10.8	5.5	0	0	0	4.2	△	比較例
A7	15.2	0	0	0	0	10.6	◎	比較例
A8	15.2	0.5	0	0	0	10.1	◎	比較例
A9	15.2	1.2	0	0	0	4.4	◎	発明例
A10	15.2	3.1	0	0	0	4.2	◎	発明例
A11	15.2	4.8	0	0	0	4.2	◎	発明例
A12	15.2	6.1	0	0	0	4.2	×	比較例
A13	21.7	0	0	0	0	13.1	◎	比較例
A14	21.7	0.5	0	0	0	12.8	◎	比較例
A15	21.7	1.2	0	0	0	4.5	◎	発明例
A16	21.7	3.1	0	0	0	4.3	◎	発明例
A17	21.7	4.8	0	0	0	4.3	◎	発明例
A18	21.7	5.8	0	0	0	4.3	×	比較例

〔実施例 2〕

連続溶融めっきシミュレータ（連続溶融めっき実験ライン）を用いて、 Al 、 Mg の含有量を種々変化させた溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼板（ Ti および B 添加， Si 無添加）を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

〔めっき条件〕

- ・ 処理鋼板：熱延中炭素 Al キルド鋼（厚み：2.3 mm）
- ・ 通板速度：40 m/分
- ・ めっき浴組成（質量％）：表2のとおり
- ・ めっき浴温： $Al = 10.5\%$ の場合，445℃
 $Al = 13.9\%$ の場合，480℃
 $Al = 21.1\%$ の場合，500℃
- ・ めっき浴浸漬時間：5 秒
- ・ ワイピングガス：窒素（酸素濃度1 %未満）
- ・ めっき付着量（片面あたり）：200 g/m²
- ・ 浴温からめっき層凝固温度までの平均冷却速度：4℃/秒

実施例1と同様の方法で、浴中ドロスの発生状況評価および屋外暴露試験での腐食減量を調査した。結果を表2に示す。

なお、いずれのサンプルにおいても、めっき層の金属組織は、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶 Al 相〕が混在した組織であることが確認され、めっき鋼板は良好な外観を呈していたが、 Zn 単相、 Zn/Zn_2Mg の二元共晶、 Al/Zn_2Mg の二元共晶、 Zn_2Mg 相などが少量確認されたものもあった。本発明例であるNo. B3～B6，B9～B11，B15～B17についてX線回折を行った結果、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の存在は認められなかった。

表 2

No.	めっき層組成 (残部Zn) (質量%)					腐食減 量 (g/m ²)	ドross 発生量 評価	区分
	Al	Mg	Ti	B	Si			
B1	10.5	0	0.03	0.006	0	8.5	◎	比較例
B2	10.5	0.5	0.03	0.006	0	8.2	◎	比較例
B3	10.5	1.2	0.03	0.006	0	4.3	◎	発明例
B4	10.5	2.1	0.03	0.006	0	4.2	◎	発明例
B5	10.5	3.1	0.03	0.006	0	4.2	◎	発明例
B6	10.5	4.1	0.03	0.006	0	4.2	◎	発明例
B7	13.9	0	0.03	0.006	0	10.1	◎	比較例
B8	13.9	0.5	0.03	0.006	0	9.6	◎	比較例
B9	13.9	1.2	0.03	0.006	0	4.3	◎	発明例
B10	13.9	3.1	0.03	0.006	0	4.1	◎	発明例
B11	13.9	4.8	0.03	0.006	0	4.2	◎	発明例
B12	13.9	6.1	0.03	0.006	0	4.2	×	比較例
B13	21.1	0	0.03	0.006	0	13.2	◎	比較例
B14	21.1	0.5	0.03	0.006	0	12.1	◎	比較例
B15	21.1	1.2	0.03	0.006	0	4.5	◎	発明例
B16	21.1	3.1	0.03	0.006	0	4.3	◎	発明例
B17	21.1	4.8	0.03	0.006	0	4.3	◎	発明例
B18	21.1	5.8	0.03	0.006	0	4.3	×	比較例

〔実施例 3〕

連続溶融めっきシミュレータ（連続溶融めっき実験ライン）を用いて、Al、Mgの含有量を種々変化させた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板（TiおよびB無添加、Si添加）を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

〔めっき条件〕

- ・ 処理鋼板：冷延極低炭素Ti添加Alキルド鋼（厚み：0.8mm）
- ・ 通板速度：100m/分
- ・ めっき浴組成（質量%）：表3のとおり

- ・ めっき浴温 : $Al = 10.8\%$ の場合, $470^{\circ}C$
 $Al = 15.2\%$ の場合, $485^{\circ}C$
 $Al = 21.7\%$ の場合, $505^{\circ}C$

- ・ めっき浴浸漬時間 : 2 秒
- ・ ワイピングガス : 窒素 (酸素濃度 1 % 未満)
- ・ めっき付着量 (片面あたり) : 100 g/m^2
- ・ 浴温からめっき層凝固温度までの平均冷却速度 : $4^{\circ}C/\text{秒}$

実施例 1 と同様の方法で、浴中ドロスの発生状況評価および屋外暴露試験での腐食減量を調査した。結果を表 3 に示す。

なお、いずれのサンプルにおいても、めっき層の金属組織は $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に「初晶 Al 相」が混在した組織であることが確認され、めっき鋼板は良好な外観を呈していたが、 Zn 単相、 Zn/Zn_2Mg の二元共晶、 Al/Zn_2Mg の二元共晶、 Zn_2Mg 相、 Si 相、 Mg_2Si 相、または Al/Mg_2Si の二元共晶などが少量確認されたものもあった。本発明例である No. C3 ~ C5, C9 ~ C11, C15 ~ C17 について X 線回折を行った結果、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の存在は認められなかった。

表 3

No.	めっき層組成 (残部Zn) (質量%)					腐食減 量 (g/m ²)	ドロ ス 発生量 評価	区分
	Al	Mg	Ti	B	Si			
C1	10.8	0	0	0	0.02	8.4	◎	比較例
C2	10.8	0.5	0	0	0.02	8.1	◎	比較例
C3	10.8	1.2	0	0	0.02	4.4	◎	発明例
C4	10.8	3.1	0	0	0.02	4.2	◎	発明例
C5	10.8	4.2	0	0	0.02	4.2	◎	発明例
C6	10.8	5.5	0	0	0.02	4.2	△	比較例
C7	15.2	0	0	0	0.02	10.7	◎	比較例
C8	15.2	0.5	0	0	0.02	10.2	◎	比較例
C9	15.2	1.2	0	0	0.02	4.3	◎	発明例
C10	15.2	3.1	0	0	0.02	4.2	◎	発明例
C11	15.2	4.8	0	0	0.02	4.2	◎	発明例
C12	15.2	6.1	0	0	0.02	4.2	×	比較例
C13	21.7	0	0	0	0.02	13.1	◎	比較例
C14	21.7	0.5	0	0	0.02	12.6	◎	比較例
C15	21.7	1.2	0	0	0.02	4.4	◎	発明例
C16	21.7	3.1	0	0	0.02	4.3	◎	発明例
C17	21.7	4.8	0	0	0.02	4.3	◎	発明例
C18	21.7	5.8	0	0	0.02	4.3	×	比較例

〔実施例 4〕

連続溶融めっきシミュレータ（連続溶融めっき実験ライン）を用いて、Al、Mgの含有量を種々変化させた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板（Ti、BおよびSi添加）を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

〔めっき条件〕

- ・ 処理鋼板：熱延低炭素Alキルド鋼（厚み：2.3mm）
- ・ 通板速度：40m/分
- ・ めっき浴組成（質量%）：表4のとおり

- ・めっき浴温：Al = 10.5%の場合，445℃
Al = 13.5%の場合，480℃
Al = 20.1%の場合，500℃

- ・めっき浴浸漬時間：5 秒
- ・ワイピングガス：窒素（酸素濃度2%未満）
- ・めっき付着量（片面あたり）：150 g/m²
- ・浴温からめっき層凝固温度までの平均冷却速度：4℃/ 秒

実施例1と同様の方法で、浴中ドロスの発生状況評価および屋外暴露試験での腐食減量を調査した。結果を表4に示す。

なお、いずれのサンプルにおいても、めっき層の金属組織は、〔Al／Zn／Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕が混在した組織であることが確認され、めっき鋼板は良好な外観を呈していたが、Zn単相、Zn／Zn₂Mgの二元共晶、Al／Zn₂Mgの二元共晶、Zn₂Mg相、Si相、Mg₂Si相、またはAl／Mg₂Siの二元共晶などが少量確認されたものもあった。本発明例であるNo. D3～D6，D9～D11，D15～D17についてX線回折を行った結果、Zn₁₁Mg₂系の相の存在は認められなかった。

表 4

No.	めっき層組成 (残部Zn) (質量%)					腐食減 量 (g/m ²)	ドロ ス 発生量 評価	区分
	Al	Mg	Ti	B	Si			
D1	10.5	0	0.03	0.006	0.05	8.5	◎	比較例
D2	10.5	0.5	0.03	0.006	0.05	8.2	◎	比較例
D3	10.5	1.2	0.03	0.006	0.05	4.4	◎	発明例
D4	10.5	2.1	0.03	0.006	0.05	4.2	◎	発明例
D5	10.5	3.1	0.03	0.006	0.05	4.2	◎	発明例
D6	10.5	4.1	0.03	0.006	0.05	4.2	◎	発明例
D7	13.5	0	0.03	0.006	0.05	10.5	◎	比較例
D8	13.5	0.5	0.03	0.006	0.05	9.9	◎	比較例
D9	13.5	1.2	0.03	0.006	0.05	4.3	◎	発明例
D10	13.5	3.1	0.03	0.006	0.05	4.2	◎	発明例
D11	13.5	4.8	0.03	0.006	0.05	4.2	◎	発明例
D12	13.5	6.1	0.03	0.006	0.05	4.2	×	比較例
D13	20.1	0	0.03	0.006	0.05	13.5	◎	比較例
D14	20.1	0.5	0.03	0.006	0.05	12.5	◎	比較例
D15	20.1	1.2	0.03	0.006	0.05	4.4	◎	発明例
D16	20.1	3.1	0.03	0.006	0.05	4.3	◎	発明例
D17	20.1	4.8	0.03	0.006	0.05	4.3	◎	発明例
D18	20.1	5.8	0.03	0.006	0.05	4.3	×	比較例

〔実施例 5〕

連続溶融めっきシミュレータ（連続溶融めっき実験ライン）を用いて、めっき浴の基本組成をZn－15.0質量%Al－3.0質量%Mgとし、Si含有量を種々変化させた溶融Zn－Al－Mg系めっき鋼板（TiおよびB無添加）を作製した。めっき条件は以下のとおりである。

〔めっき条件〕

- ・ 処理鋼板：冷延低炭素Alキルド鋼（厚み：0.8mm）
- ・ 通板速度：100m/分

- ・めっき浴組成（質量％）：Zn－15.0質量％Al－3.0質量％Mg－＊Si（＊：表5のとおり）
- ・めっき浴温：470℃
- ・めっき浴浸漬時間：3秒
- ・ワイピングガス：空気
- ・めっき付着量（片面あたり）：250g/m²
- ・浴温からめっき層凝固温度までの平均冷却速度：7℃/秒

各サンプルについて、めっき層断面の金属組織を電子顕微鏡（SEM）で観察することによって、合金層の平均厚さを求めた。結果を表5に示す。めっき層中のSi含有量が0.05質量％以上のものにおいて合金層の平均厚さが0.1μm未満となった。これらはめっき密着性が高く、加工度の大きい用途に十分適用できる。なお、Si：0.7質量％の場合には、浴中にZn－Al－Si－Fe系のドロスが多量に発生した。

表5

めっき層中のSi含有量 (質量％)	合金層の平均厚さ (μm)
0	5
0.003	3
0.005	0.5
0.01	0.2
0.05	0.1未満
0.1	0.1未満
0.5	0.1未満
0.7	0.1未満

以上のように、めっき層中のAl含有量が10質量％を超える高Al領域においても、溶融Zn－Al－Mg系めっき鋼板の屋外暴露特性は劣化しないことが本発明者らの調査によって明らかになった。また、そのような高Al含有溶融Zn－Al－Mg系めっき鋼板において、良好な表面外

観を安定して得るための金属組織が明らかになった。さらに、めっき層中にTiおよびBを適量含有させるとめっき浴温度の低減によって溶融めっきの作業が一層容易になり、Siを適量含有させると合金層が抑止されてめっき密着性も確保できることが確認された。つまりこれによって、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の高Al化に伴う作業上および品質上のデメリットは大幅に軽減できる。したがって本発明は、従来商品化は困難であるとされていた高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の工業的普及に大きく寄与するものである。

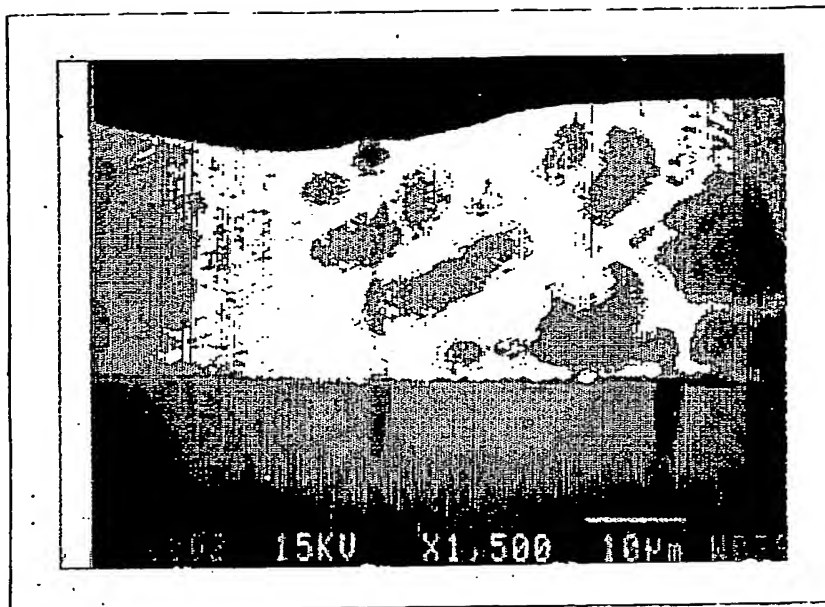
請求の範囲

1. 質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %，Ti : 0.002～0.1 %，B : 0.001～0.045 %，残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
2. 質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %，Ti : 0.002～0.1 %，B : 0.001～0.045 %，Si : 0.005～0.5 %，残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
3. 質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %を含有する成分組成の溶融Zn基めっき層を鋼板表面に形成しており、当該めっき層が、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に〔初晶Al相〕が混在した金属組織を呈することを特徴とする高Al含有溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
4. めっき層の金属組織中には、Zn₁₁Mg₂系の相が実質的に存在しない、請求の範囲3に記載のめっき鋼板。
5. 溶融Zn基めっき層の成分組成が、質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %，残部がZnおよび不可避免的不純物からなるものである請求の範囲3または4に記載のめっき鋼板。
6. 溶融Zn基めっき層の成分組成が、質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %，Ti : 0.002～0.1 %，B : 0.001～0.045 %，残部がZnおよび不可避免的不純物からなるものである請求の範囲3または4に記載のめっき鋼板。
7. 溶融Zn基めっき層の成分組成が、質量%で、Al : 10 超え～22 %，Mg : 1～5 %，Si : 0.005～0.5 %，残部がZnおよび不可避免的不純物からなるものである請求の範囲3または4に記載のめっき鋼板。

8. 熔融Zn基めっき層の成分組成が、質量%で、Al: 10 超え～22 %, Mg: 1～5 %, Ti: 0.002～0.1 %, B: 0.001～0.045 %, Si: 0.005～0.5 %, 残部がZnおよび不可避免の不純物からなるものである請求の範囲3または4に記載のめっき鋼板。

1/1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C 2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C 2/00-2/40, C22C 18/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-279732, A (Nisshin Steel Co., Ltd.),	1, 3-6
Y	12 October, 1999 (12.10.99), Claims 1, 2; Par. No. 0014 (Family: none)	2, 7, 8
Y	JP, 64-8702, B2 (Nisshin Steel Co., Ltd.), 15 February, 1989 (15.02.89), Claim 1; Column 5, line 36 to Column 6, line 1 (Family: none)	2, 7, 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2001 (29.03.01)Date of mailing of the international search report
10 April, 2001 (10.04.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C23C 2/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C23C 2/00-2/40, C22C 18/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-279732, A (日新製鋼株式会社) 12.10月.1999(12.10.99)	1, 3-6
Y	請求項 1, 2, 段落0014 (ファミリー無し)	2, 7, 8
Y	JP, 64-8702, B2 (日新製鋼株式会社) 15.2月.1989(15.02.89)	2, 7, 8
	請求項 1, 第5欄第36行-第6欄第1行 (ファミリー無し)	

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.01

国際調査報告の発送日

10.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一



4E

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6739